#~

# 日本国特許庁 PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

11017 U.S. PTO 09/824050

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 4月 5日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-103154

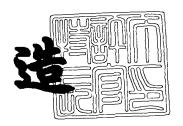
出 願 人 Applicant (s):

ソニーケミカル株式会社

2001年 2月 9日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office





## 特2000-103154

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-0003

【提出日】 平成12年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町18 ソニーケミカル株式会社

第1工場内

【氏名】 伊藤 彰雄

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町18 ソニーケミカル株式会社

第1工場内

【氏名】 村澤 幸子

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町18 ソニーケミカル株式会社

第1工場内

【氏名】 高橋 秀明

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102875

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番18号虎ノ門輿業ビル3階

【弁理士】

【氏名又は名称】 石島 茂男

【電話番号】 03-3592-8691

【選任した代理人】

【識別番号】 100106666

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番18号虎ノ門與業ビル3

階

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 英樹

【電話番号】 03-3592-8691

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040051

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9801419

【プルーフの要否】 要

### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 電離放射線硬化型インクジェット用インク及びその印画物 【特許請求の範囲】

【請求項1】光反応性単官能モノマーと、光反応性二官能モノマーのいずれか一方のモノマーを有する樹脂液と、着色剤とを有するインクであって、

前記樹脂液の25℃における粘度は1.0mPa·s以上10.5mPa·s 以下の範囲にあるインク。

【請求項2】光反応性単官能モノマーと光反応性二官能モノマーの両方のモノマーを含有する樹脂液と、着色剤とを有するインクであって、

前記光反応性単官能モノマーの25℃における粘度A1と、前記光反応性二官能モノマーの25℃における粘度A2と、前記光反応性単官能モノマーの重量W1と、前記光反応性二官能モノマーの重量W2とから、前記樹脂液の平均粘度Aを、

 $A = (W 1 \times A 1 + W 2 \times A 2) / (W 1 + W 2)$ 

とした場合に、25℃における前記平均粘度Aが、1.0mPa·s以上10. 5mPa·s以下の範囲にあるインク。

【請求項3】前記光反応性単官能モノマーの25℃における粘度A1は1. 0mPa·s以上3.0mPa·s以下の範囲であり、前記光反応性二官能モノマーの25℃における粘度A2は5.0mPa·s以上10.5mPa·s以下の範囲にある請求項2記載のインク。

【請求項4】前記光反応性単官能モノマーの官能基と前記光反応性二官能モノマーの官能基はアクリロイル基であることを特徴とする請求項1及至請求項3のいずれか1項記載のインク。

【請求項5】ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂からなる群から選択された少なくとも1つの樹脂を主成分とするインク受容層を有し、該インク受容層表面に請求項1乃至請求項4いずれか1項記載のインクにより印刷画像が形成された印画物。

【請求項6】前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度が40℃以上70℃未満の範囲にあることを特徴とする請求項5記載の印画物。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、インクジェットプリンタに用いられるインクに関する。

### [0002]

#### 【従来の技術】

近年、インクジェット方式による文字や画像等の記録が盛んに行われるように なってきており、インクジェット用のインクも種々のものが提案されている。

### [0003]

インクの着色剤には染料や顔料などが用いられており、通常はこのような着色剤を有機溶剤、もしくは水と有機溶剤の混合物などの溶媒に分散させた液状のインクが用いられている。

しかしながら、近年、環境面への配慮から、溶媒に有機溶剤を用いないインク が望まれている。

### [0004]

有機溶剤の代わりに光反応性モノマーを有する樹脂液を用いたインクは公知であり、例えば、二官能(メタ)アクリレートと単官能モノマーと光重合開始剤とを混合してインクを作成し、印刷後は印刷画像表面に紫外線を照射してインクを硬化させるという方法が特開平9-183929号公報に見られる。

### [0005]

上記のような二官能モノマーや単官能モノマーは、通常、光重合反応前は室温 で液状であるため、着色剤の溶媒として用いることができる。

更に、このようなインクを用いれば、紙やプラスチックなど様々な基材上に印 刷画像を形成することが可能であり、また、通常の有機溶剤系のインクを用いた 場合と比べて堅牢な印刷画像を得ることができる。

#### [0006]

しかしながら、上記のような光反応性モノマーを有する樹脂液に顔料系の着色 剤を添加し、インクを作成すると、顔料粒子が樹脂液中で十分に分散せず、イン ク中で顔料粒子が凝集してしまう場合がある。

### [0007]

近年、印刷画像の画質を高めるためにインクジェットプリンタのノズル径は細密化されており、このようなインクジェットプリンタに上記のようなインクを用いると、ノズルからのインクの吐出しに不都合が生じてしまう。

着色剤である顔料の添加量を減らせば、インクはノズルから良好に吐出されるが、顔料の添加量が少ないと印刷画像の品質が悪くなってしまう。

### [0008]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の技術の課題を解決するためになされたもので、有機溶剤を用いずにインクジェット用プリンタで吐出されるインクを作成すること目的とする。

### [0009]

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、25℃における 粘度が1.0mPa·s以上10.5mPa·s以下の範囲にある樹脂液に顔料を 添加した場合、樹脂液中で顔料の粒子が良好に分散されることを見出した。

#### [0010]

かかる知見に基づいてなされた請求項1記載の発明は、光反応性単官能モノマーと、光反応性単官能モノマーのいずれか一方の樹脂を有する樹脂液と、着色剤とを有するインクであって、前記樹脂液の25℃における粘度は1.0mPa・s以上10.5mPa・s以下の範囲にある。

請求項2記載の発明は、光反応性単官能モノマーと光反応性二官能モノマーの両方を含有する樹脂液と、着色剤とを有するインクであって、前記光反応性単官能モノマーの25℃における粘度A1と、前記光反応性二官能モノマーの25℃における粘度A2と、前記光反応性単官能モノマーの重量W1と、前記光反応性二官能モノマーの重量W2とから、前記樹脂液の平均粘度Aを、A=(W1×A1+W2×A2)  $\angle$  (W1+W2) とした場合に、25℃における前記平均粘度Aが、1、0mPa・s以上10、5mPa・s以下の範囲にある。

請求項3記載の発明は請求項2記載のインクであって、前記光反応性単官能モ

ノマーの25 Cにおける粘度 (A1) は1. 0 m P a・s 以上3. 0 m P a・s の 範囲であり、前記光反応性二官能モノマーの25 Cにおける粘度 (A2) は5. 0 m P a・s 以上10. 5 m P a・s 以下の範囲にある。

請求項4記載の発明は、請求項1及至請求項3いずれか1項記載のインクであって、前記光反応性単官能モノマーの官能基と前記光反応性二官能モノマーの官能基はアクリロイル基であることを特徴とする。

請求項5記載の発明は印画物であって、ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂からなる群から選択された少なくとも1つの樹脂を主成分とするインク受容層を有し、該インク受容層表面に請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のインクにより印刷画像が形成されたことを特徴とする。

請求項6記載の発明は請求項5記載の印画物であって、前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度が40℃以上70℃未満の範囲にあることを特徴とする。

### [0011]

本発明は上記のように構成されており、本発明のインクは光反応性モノマーを有する樹脂液と着色剤とを有している。一般に反応基の数が少ない程光反応性モノマーの粘度が低いので、1つの反応基を有する単官能モノマーもしくは2つの反応基を有する二官能モノマーのいずれか一方のモノマーを用いれば、25℃における粘度が1.0mPa·s以上10.5mPa·s以下の範囲にある樹脂液を作成することができる。

### [0012]

上記のような粘度範囲にある樹脂液と顔料系の着色剤とを用いれば、着色剤の 添加量を減らさなくても、インクジェットプリンタのノズルからの吐出性の良好 なインクを得ることができる。

#### [0013]

更に、本発明のインクを用いて形成した印刷画像上に紫外線等の電離放射線を 照射すれば、インク中の光反応性硬化樹脂が重合してインクが硬化されるので、 堅牢な印刷画像を得ることができる。

#### [0014]

一般に、光反応性二官能モノマーの粘度A2は、光反応性単官能性モノマーの 粘度A1よりも高く、25℃における粘度A2が10.5mPa·sを超える二 官能モノマーは単独では本発明のインクに用いることができない。

### [0015]

しかしながらこのような二官能モノマーと単官能モノマーとをそれぞれ重量W 2、W1ずつ混合し、その平均粘度Aが下記式

 $A = (W 1 \times A 1 + W 2 \times A 2) / (W 1 + W 2)$ 

で表される樹脂液を作成すれば、その樹脂液の平均粘度Aが1.0mPa·s以上10.5mPa·s以下の範囲になるように調整することが可能である。

### [0016]

樹脂液が二官能モノマーと単官能モノマーのみを有する場合には、樹脂液の全体の重量がW1+W2で表される。

### [0017]

二官能モノマーは単官能モノマーに比べ反応性が高いので、上記のように光反応性二官能モノマーと光反応性単官能モノマーの両方のモノマーを含む樹脂液を用いれば、光反応性単官能モノマーのみを含有する樹脂液を用いた場合に比べて硬化性の高いインクを得ることができる。

#### [0018]

また、25 Cにおける粘度が 5. 0 m P a・s 以上 1 0. 5 m P a・s 以下の範囲に有る光反応性二官能モノマーと、25 Cにおける粘度が 1. 0 m P a・s 以上 3. 0 m P a・s 未満の範囲にある光反応性単官能モノマーとを用いれば、各モノマーの配合比(重量比)に係わらず、常に、樹脂液の平均粘度を 1. 0 m P a・s 以上 1 0. 5 m P a・s 以下の範囲とすることができる。

#### [0019]

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るインクジェットプリンタ用インクの実施例を比較例ととも に詳細に説明する。

#### [0020]

#### 【実施例】

## <実施例1>

先ず、カーボンブラック(キャボット(株)社製の商品名「キャボットBPL」)を4重量部と分散剤(味の素(株)社製の商品名「アジスパーPB711」を6重量部と、光反応性二官能モノマーとして25℃における粘度が8.0mPa・sである1、4ーブタンジオールジアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-213」)を90重量部とを混合し、12時間サンドミル分散を行い、分散液を作成した。

### [0021]

次いでこの分散液に光重合開始剤(ここでは光重合開始剤として、チバスペシャリティケミカルズ(株)社製の商品名「イルガキュア369」、日本化薬(株)社製の商品名「カヤキュアーDETX-S」、日本化薬(株)社製の商品名「カヤキュアーEPA」の3種類の異なる各光重合開始剤をそれぞれ同重量部ずつ混合したものを用いた)15重量部を添加し、更にサンドミル分散を1時間行った後、孔径が約5μmのステンレスメッシュを用いてろ過を行い、目的とするインクを作成した。

#### [0022]

このインクを用いて下記に示す「インク粘度」「吐出性試験」「硬化性試験」 の各試験を行った。

#### [0023]

#### (インク粘度)

上記の工程で作成されたインク全体の粘度を振動式粘度計(エー・アンド・ディー (株)社製の商品名「CJV5000」)を用いて25℃の温度で測定した。この測定値を下記表1に記載する。

## [0024]

#### (吐出性試験)

上記工程で作成されたインクをインクジェットプリンタ(セイコーエプソン (株) 社製の商品名「MJ510C」) に充填して印刷を行い、印刷画像を形成した。この印刷画像の状態を目視により観察し、インクがノズルから良好に吐き出され、曲がりやかすれなどの印刷むらが生じなかった場合を〇、印刷むらが確認

されるが実用上は問題の無いものを $\Delta$ 、印刷むらが生じた場合を $\times$ として下記表 1 に記載する。

### [0025]

## (硬化性試験)

80wのメタルハライドランプを用いて上記印刷画像の表面に1200mj/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、エタノールを含ませた綿布でこの印刷画像表面を200gの荷重をかけながら10回擦った。擦った後の印刷画像を目視により観察し、印刷画像が擦れ取られない場合を〇、擦れ取られた場合を×として下記表1に記載する。

#### [0026]

### 【表1】

表1:インクの評価試験

	光反応性モノマー	樹脂液 粘度	インク 粘度	吐出 性	硬化性
実施例 1	1,4-ブタンジノールアクリレート	8.0	11.0	0	0
実施例2	ノナンジオールジアクリレート	9. 3	12. 6	0	0
実施例3	イソボニルアクリレート	8. 3	11.3	0	0
実施例4	フェノキシエチルアクリレート	9. 8	14. 7	0	0
実施例5	ジエチレングリコールジアクリレート	10.5	15. 5	Δ	0
実施例6	4ーヒドロキシブチルアクリレート	10. 5	16. 3	Δ	0
実施例7	イソボニルメタクリレート	8. 2	12. 0	0	×
実施例8	ジエチレングリコールメタクリレート	6. 5	10.5	0	×
比較例 1	トリプロピレングリコールアクリレート	12. 4	17. 9	×	0
比較例2	ジシクロペンテニルアクリレート	13. 4	18. 2	×	0

(表中の数値は25℃における粘度(単位:mPa・s)を示す)

#### [0027]

#### <実施例2>

ノナンジオールジアクリレート (日立化成工業 (株) 社製の商品名「FA-129A)、粘度9.3mPa·s)を光反応性二官能モノマーとして用い、この光反応性二官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤分散液と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例

1と同じ工程でインクを作成した。

[0028]

### <実施例3>

イソボニルアクリレート(大阪有機化学工業(株)社製の商品名「IBXA」、粘度8.3mPa·s)を光反応性二官能モノマーとして用い、この光反応性二官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤分散液と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

[0029]

#### <実施例4>

フェノキシエチルアクリレート (新中村化学工業 (株) 社製の商品名「NKエステル AMP-10G」、粘度9.8mPa·s)を光反応性単官能モノマーとして用い、この光反応性単官能モノマーから成る樹脂液に実施例1と同じ着色分散液と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

[0030]

#### <実施例5>

光反応性二官能モノマーとして、25℃における粘度が10.5mPa·sであるジエチレングリコールジアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-230」)を用い、この光反応性二官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

[0031]

#### <実施例6>

光反応性単官能モノマーとして、25℃における粘度が10.5mPa・sである4-ヒドロキシブチルアクリレート(大阪有機化学工業(株)社製の商品名「4-HBA」)を用い、この光反応性単官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

[0032]

### <実施例7>

イソボニルメタクリレート (共栄社化学 (株) 社製の商品名「ライトエステル IB-X」、粘度 6.2 m Pa・s) を光反応性単官能モノマーとして用い、この光反応性単官能モノマーから成る樹脂液に実施例 1 と同じ着色剤と光重合開始 剤とを、それぞれが実施例 1 と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例 1 と同じ工程でインクを作成した。

[0033]

## <実施例8>

ジエチレングリコールメタクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-231E、粘度6.5mPa·s)を光反応性二官能モノマーとして用い、この 光反応性二官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始 剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

## [0034]

上記実施例 2 ~ 6 の各インクを用いて実施例 1 と同じ条件で「インク粘度」、「吐出性試験」、「硬化性試験」の各試験を行い、これらの測定結果を上記表 1 に示した。

[0035]

### <比較例1>

光反応性二官能モノマーとして、25 ℃における粘度が12.4 m Pa·sであるトリプロピレングリコールジアクリレート(新中村化学工業(株)社製の商品名「N K エステル A P G -200」)を用い、この光反応性二官能モノマーから成る樹脂液に、実施例1 と同じ着色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1 と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1 と同じ工程でインクを作成した。

[0036]

#### <比較例2>

光反応性単官能モノマーとして25℃における粘度が13.4mPa・sであ

るジシクロペンテニルアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-23 0」)を用い、この光反応性単官能モノマーから成る樹脂液に実施例1と同じ着 色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加 し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

## [0037]

上記比較例1~4の各インクを用いて実施例1と同じ条件で「インク粘度」、「吐出性試験」、「硬化性試験」の各試験を行い、これらの測定結果を上記表1に示した。

### [0038]

上記表1を参照し、粘度が1.0mPa·s以上10.5mPa·s以下の範囲にある樹脂液を用いた実施例1~8は、粘度が10.5mPa·sを超える樹脂液を用いた比較例1、2に比べてインクの吐出性に優れた結果が得られた。

### [0039]

これら実施例  $1 \sim 8$  のうち、実施例  $1 \sim 4$  、 7 、 8 のインク全体の粘度は 1 5 . 5 m P a · s 未満であり、特にプリンタのノズルからの吐出し性に優れた結果が得られた。

### [0040]

また、実施例  $1\sim 6$  ではインクの硬化性に優れた結果が得られた。これは実施例 5、6 の樹脂液に用いた(メタ)アクリレートに比べ、実施例  $1\sim 4$  に用いたアクリレートの反応性が高いためと推測される。

#### [0041]

### 【実施例】

### <実施例9 a ~ 9 e >

光反応性二官能モノマーとして25℃における粘度が5.5mPa·sである1、4-ブタンジオールアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-213」)と、光反応性単官能モノマーとしてテトラヒドロフルフリルアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-285」粘度:3.7mPa·s)を用い、これらのモノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同

じ工程でインクを作成した。

### [0042]

実施例9a~9eは樹脂液の重量を100(wt%)とした場合、この樹脂液を構成する光反応性単官能モノマーと光反応性二官能モノマーの各重量の比率(wt%)を、下記表2示すようにそれぞれ変化させた場合である。

これらのインクを用い、下記に示す「吐出性試験」、「硬化性試験」の各試験 を行った。

## [0043]

### (吐出性試験)

各インクをインクジェットプリンタ(セイコーエプソン(株)社製の商品名「PM-700C」)に充填し、印刷を行った。この印刷画像の状態を目視により観察し、インクがノズルから良好に吐き出され、曲がりやかすれなどの印刷むらが生じなかった場合をO、印刷むらが生じた場合を×として下記表2に記載した

### [0044]

### (硬化性試験)

上記印刷画像の表面に、実施例 1 に用いたのと同じメタルハライドランプを用いて  $2400 \, \mathrm{m}$  j  $/ \, \mathrm{cm}^2$  の紫外線を照射した後、エタノールを含ませた綿布でこの印刷画像表面を  $200 \, \mathrm{g}$  の荷重をかけながら 10 回擦った。

### [0045]

擦った後の印刷画像を目視により観察し、印刷画像が擦れ取られない場合を〇 、擦れ取られた場合を×として下記表2に記載した。

また、実施例9a、9eのインクの粘度を実施例1の「インク粘度」と同じ条件で測定し、その測定結果を下記表1に示した。

### [0046]

### 【表2】

表2:実施例9a~9eのインクの試験結果

	実施例7a~7e					
	7 a	7 b	7 c	7 d	7 e	
光反応性2官能モノマーの重量 (w t %)	100	50	33	17	0	
光反応性単官能モノマーの重量 (w t %)	0	50	67	83	100	
インク粘度 (mPa・s)	9. 6	-		-	7. 15	
吐出し	0	0	0	0	0	
硬化性	0	0	0	0	×	

光反応性2官能モノマー: 1、4ブタンジオールジアクリレート 光反応性単官能モノマー:テトラヒドロフルフリルアクリレート

### [0047]

#### <実施例10a~10e>

光反応性二官能モノマーとして25℃における粘度が10.5 m P a・s であるジエチレングリコールジアクリレート (日本化薬(株)社製の商品名「S R − 230」)と光反応性単官能モノマーとして実施例9 a ~ 9 e と同じ単官能モノマーとを用い、これらのモノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始剤とを、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

### [0048]

実施例10a~10eは、樹脂液全体の重量を100(wt%)とした場合、この樹脂液を構成する光反応性単官能モノマーと光反応性二官能モノマーの各重量の比率(wt%)を、下記表3示すようにそれぞれ変化させた場合である。

#### [0049]

これら実施例10a~10eのインクを用い、実施例9a~9eと同じ条件で「吐出性試験」「硬化性試験」の各試験を行った。また、実施例10a、10eのインクの粘度を実施例1の「インク粘度」と同じ条件で測定した。これらの結果を下記表3に示す。

### [0050]

## 【表3】

表3:実施例10a~10eのインクの試験結果

	実施例8a~8e					
	8 a	8 b	8 c	8 d	8 е	
光反応性2官能モノマーの重量 (wt%)	100	50	33	17	0	
光反応性単官能モノマーの重量 (w t %)	0	50	67	83	100	
インク粘度 (m P a ・s )	11.3	_	_		7. 15	
吐出性	0	0	0	0	0	
硬化性	0	0	0	0	×	

光反応性2官能モノマー:ジエチレングリコールジアクリレート 光反応性単官能モノマー:テトラヒドロフルフリルアクリレート

#### [0051]

#### <実施例11a~11e>

光反応性二官能モノマーとして実施例9 a ~ 9 e と同じ二官能モノマーと、光 反応性単官能モノマーとして25℃における粘度が2.8 m P a · s であるイソ デシルアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR395」)とを用い、 これらのモノマーから成る樹脂液に、実施例1と同じ着色剤と光重合開始剤とを 、それぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程 でインクを作成した。

#### [0052]

実施例11a~11eは、樹脂液全体の重量を100(wt%)とした場合、この樹脂液を構成する光反応性単官能性モノマーと光反応性二官能モノマーの各重量の比率(wt%)を、下記表4示すようにそれぞれ変化させた場合である。

#### [0053]

これら実施例 $11a\sim11e$ のインクを用い、上記実施例 $9a\sim9e$ と同じ条件で「吐出性試験」、「硬化性試験」の各試験を行った。また、実施例11a、11eのインクの粘度を実施例10の「インク粘度」と同じ条件で測定した。これらの結果を下記表4に示す。

## [0054]

## 【表4】

表4:実施例11a~11eのインクの試験結果

	実施例9a~9e				
	9 a	9 ь	9 с	9 d	9е
光反応性2官能モノマーの重量 (wt%)	100	50	33	17	0
光反応性単官能モノマーの重量 (w t %)	0	50	67	83	100
インク粘度 (m P a ・s )	9.6		_	_	5. 05
吐出性	0	0	0	0	0
硬化性	0	0	0	×	×

光反応性 2 官能モノマー: 1、4 ブタンジオールジアクリレート 光反応性単官能モノマー: イソデシルアクリレート

### [0055]

## [0056]

また、実施例9e、9e、10d、10eの「硬化性試験」の評価は×であったが、実用上の使用では問題は無い。

### [0057]

また、樹脂液中の光反応性単官能モノマーの重量比率(w t %)が83%である実施例9d、10d、11dの中でも、実施例9d、10dは高い硬化性を維持しており、実施例9a~9e、10a~10eに用いた光反応性単官能モノマー(テトラヒドロフルフリルアクリレート)は、実施例11a~11eに用いた光反応性単官能モノマー(イソデシルアクリレート)よりも高い反応性を有していると推測される。

#### [0058]

### 【実施例】

#### <実施例12>

実施例9a~9eに用いたものと同じ光反応性二官能モノマーと、光反応性単

官能モノマーとを用い、この光反応性単官能モノマー60重量部に対して二官能 モノマー30重量部を混合したものを樹脂液とした。

### [0059]

この樹脂液に実施例1と同じ着色剤分散液と光重合開始剤とをそれぞれが実施例1と同じ各重量比率になるよう添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

### [0060]

このインク全体の粘度を実施例1でおこなった「インク粘度測定」と同じ条件 で測定した。その測定結果を下記表5に示す。

### [0061]

### 【表5】

表5:実施例12(黒色)

		重量部	インク粘度
顔料	キャボットBPL	4	
分散剤	アジスパーPB711	6	
2官能	1、4ブタンジオール	3 0	
モノマー	ジアクリレート	3.0	7.5
単官能	テトラヒドロフル	60	mPa · s
モノマー	フリルアクリレート		
	イルガキュア369	5	
開始剤	カヤキュアーDETX-S	5	
	カヤキュアーEPA	5	

### [0062]

#### <実施例13>

イエローの顔料 (レジノカラー (株) 社製の商品名「レジノカラー5206」)2.9重量部と分散剤 (ビックケミー (株) 社製の商品名「ディスパーBYK-161)11.4重量部とを混合して着色剤分散液を作成した。

#### [0063]

次に、実施例9a~9eと同じ光反応性二官能モノマーと、光反応性単官能モノマーとして25℃における粘度が2.0mPa·sであるイソオクチルアクリレート(日本化薬(株)社製の商品名「SR-440」)を用い、これらのモノマーを各42.9重量部ずつ混合し、85.8重量部の樹脂液を作成した。

### [0064]

この樹脂液に、上記着色剤分散液 1 4. 3 重量部と、実施例 1 に用いたものと同じ光重合開始剤を 1 5 重量部とを添加し、実施例 1 と同じ工程でインクを作成した。

### [0065]

このインクの粘度を実施例1で行った「インク粘度測定」と同じ条件で測定した。その測定結果を下記表6に示す。

### [0066]

### 【表 6】

表6:実施例13(イエロー)

		重量部	インク粘度
顔料	レジノカラー5206	2. 9	
分散剤	ビックケミーBYK-161	11.4	
2官能	1、4ブタンジオール	42.9	
モノマー	ジアクリレート		l 8.4
単官能	イソオクチル	42 9	mPa·s
モノマー	アクリレート		
	イルガキュア369	5	
開始剤	カヤキュアーDETX-S	5	
	カヤキュアーEPA	5	

#### [0067]

### <実施例14>

実施例13に用いたイエロー顔料の代わりにマゼンダ顔料(レジノカラー(株)社製の商品名「レジノカラー5205」を用いた以外は実施例13と同じ条件で着色剤分散液を作成した。

### [0068]

ここでは樹脂液として実施例12と同じものを用い、この樹脂液85.8重量部に上記の着色剤分散液14.3重量部と、実施例1と同じ光重合開始剤15重量部とを添加し、実施例1と同じ工程でインクを作成した。

#### [0069]

このインクの粘度を実施例1で行った「インク粘度測定」と同じ条件で測定した。その測定結果を下記表7に示す。

## [0070]

## 【表7】

表7:実施例14(マゼンダ)

		重量部	3	インク粘	度
顔料	レジノカラー5205	2. 9	۳		,
分散剤	ビックケミーBYK-161	11.	4		
2官能	1、4ブタンジオール	42.	0		
モノマー	ジアクリレート		-	7. 9	
単官能	イソオクチル	4 2	9	mPa•	s
モノマー	アクリレート				
	イルガキュア369	5			
開始剤	カヤキュアーDETX-S	5			
	カヤキュアーEPA	5			

#### [0071]

### <実施例15>

シアン顔料(レジノカラー(株)社製の商品名「レジノカラー5204」を用い、このシアン顔料2.9重量部と分散剤(ビックケミー(株)社製の商品名「ディスパーBYK-161)3.9重量部とを混合して着色剤分散液を作成した

## [0072]

次に、実施例9a~9eと同じ光反応性二官能モノマーと光反応性単官能モノマーとを用い、この単官能モノマー50重量部に対して二官能モノマー43.3 重量部を混合し、樹脂液を作成した。

### [0073]

この樹脂液 9 3. 3 重量部に、上記着色剤分散液 6. 8 重量部と、実施例 1 に用いたものと同じ光重合開始剤 9 重量部とを添加し、実施例 1 と同じ工程でインクを作成した。

このインクの粘度を実施例1と同じ条件で測定した。その結果を下記表8に示す。

#### [0074]

## 【表8】

表8:実施例15(シアン)

AC . A				
		重量部		インク粘度
顔料	レジノカラー5204	2.	9	
分散剤	ビックケミーBYK-161	3.	9	
2官能	1、4ブタンジオール	43.	3	
モノマー	<b>・・ジアクリレート</b>			7.2
単官能	テトラヒドロフル	5.0	O	mPa•s
モノマー	フリルアクリレート			
	イルガキュア369	2		
開始剤	カヤキュアーDETX-S	2		
	カヤキュアーEPA	2		

#### [0075]

上記表5~8で示したように、実施例12~15では、黒色顔料またはカラー系の顔料(イエロー、マゼンダ、シアン)、いずれの顔料を用いた場合でも、インク全体の粘度が15.5mPa・s未満になっている。このような実施例12~15のインクはインクジェットプリンタに用いた場合の吐出性に優れており、これらの結果から、本発明のインクには黒色、カラー系いずれの顔料を用いることが可能なことが確認された。

#### [0076]

以上、カラー系顔料を着色剤として用いた実施例13~15では、単官能性アクリレートと二官能性アクリレートとを併用する場合について説明したが本発明はこれに限定されるものでは無い。

## [0077]

本発明のインクには、黒色、カラー系顔料、いずれの顔料を用いる場合でも、 単官能性アクリレートもしくは二官能性アクリレートのいずれか一方、もしくは 両方から成る樹脂液を用いることができる。

#### [0078]

一般に、黒色インクでは光の透過性が低いので、黒色インクには反応性の高い 二官能性、及び単官能性のアクリレートを用いることが望ましい。

#### [0079]

また着色剤も特に限定されるものでは無く、実施例1~12で用いたカーボン

ブラック以外にも、一般に用いられる種々の顔料及び染料を用いることができる

### [0080]

本発明に用いることのできる顔料としては例えばアゾ顔料、多環式顔料、染料レーキ、有機顔料、無機顔料などを用いることができ、アゾレーキ顔料としては不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を、多環式顔料としてはフタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等を、染料レーキとしては塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等を、有機顔料としては二トロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等を、無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄等を用いることができる。

### [0081]

また、染料系着色剤と顔料系着色剤とを併用することも可能である。

一般に(メタ)アクリレートは反応性が低いので、黒色系顔料を添加する場合には適さないが、実施例12~14のようにカラー系の顔料を用いる場合には、例えば、2-メトキシエチルアクリレートのような(メタ)アクリレートを用いることができる。

#### [0082]

また、上記実施例1~15で示した以外にも、樹脂液の粘度、又は、平均粘度が上述した範囲になるものであれば、種々の単官能モノマーや二官能性モノマーを用いることが可能であり、例えば、単官能性のものでは、1,3ーブタンジオールジアクリレート(粘度9.0mPa·s)、二官能性のものでは、1、6へキサンジオールジアクリレート(粘度7.5mPa·s)、1,9ノナンジオールジアクリレート(粘度9.3mPa·s)なども用いることができる。

#### [0083]

また、本発明のインクに用いることができる分散剤には、アミン系、中性及び 酸性の分散剤などを広く用いることができる。

#### [0084]

アミン系の分散剤としては、例えば、味の素(株)社製の商品名「アジスパー

B711」、「アジスパーPB821」、ビックケミー(株)社製の商品名「ディスパーBYK161」、「ディスパーBYK163」、「ディスパーBYK110」などを、中性、もしくは、中間極性溶剤用の分散剤としては、味の素(株)社製の商品名「アジスパーPN411」、ゼネカ(株)社製の商品名「ソルスパースS13240」、「ソルスパースS24000」、「ソルスパースS24000」、「ソルスパースS24000」、「ソルスパースS34750」、「ソルスパースS32550」などを、酸性の分散剤としては味の素(株)社製の商品名「アジスパーPA111」、ビックケミー(株)社製の商品名「ディスパーBYK110」などを用いることができる。

## [0085]

更に、以上に述べた分散剤以外にも非極性溶剤用の分散剤であるゼネカ(株) 社製の商品名「ソルスパースS13940」、ポリシロキサン系の分散剤である ビックケミー(株)社製の商品名「ディスパーBYKP-1045」、アルミニ ウム系カップリング剤である味の素(株)社製の商品名「プレンアクトAL-M 」などを用いることができる。

### [0086]

樹脂液に添加する光重合開始剤も特に限定されるものでは無く、種々の開始剤 を用いることが可能である。

#### [0087]

また、上記実施例1~15では、紫外線を用いて樹脂液中の光反応性モノマーを硬化させる場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものでは無い。例えば、紫外線の代わりに電子線を用いることも可能であり、この場合、光重合開始剤を添加しなくても樹脂液中の光反応性モノマーを硬化させることができる。

#### [0088]

更に、本発明のインクには、必要に応じて消泡剤、ワックス類、酸化防止剤、 安定剤、帯電防止剤等を添加することが可能である。

#### [0089]

#### 【実施例】

次に、本発明のインクを用いて印画物を形成する工程を説明する。

図1(a)の符号11はポリエチレンテフタレート(以下PETと略記する)からなる透明な基材を示している。

## [0090]

この透明基材11上に、ガラス転移温度が65℃のポリエステルから成る樹脂(ユニチカ(株)社製の商品名「UE3200」)15重量部をメチルエチルケトン85重量部に攪拌溶解させた樹脂液をコイルバーを用いて塗布した後、熱風循環式オーブンで100℃で3分間乾燥させ、ポリエステル樹脂を主成分とするインク受容層12を形成した。ここでは厚さが10μmになるようにインク受容層12を形成した。

### [0091]

図1 (b) の符号10はこのインク受容層12が形成された状態の記録用シートを示している。

### [0092]

次いでそれぞれ異なる色の上記実施例12~15のインクを同じインクジェットプリンタ(セイコーエプソン(株)社製の商品名「MJ930C」)に充填し、このインクジェットプリンタのノズルから記録用シート10のインク受容層12表面に向けてそれぞれ実施例12~15のインクから成る各インク滴16を噴射し、カラー印刷を行った(同図(c))。

#### [0093]

同図(d)の符号17はノズルから噴射され、インク受容層12表面に着弾したインクを示している。このインク受容層12はポリエステル樹脂を主成分としているため、インク受容層12表面に着弾したインク17はインク受容層12内に吸収されず、インク受容層12表面に留まった状態になる。

#### [0094]

次いでこのインク受容層 1 2 表面に 8 0 wのメタルハライドランプを用いて 1 2 0 0 m j / c m 2 の紫外線を照射してインク受容層 1 2 表面に存するインク 1 7 を硬化させる。

#### [0095]

紫外線により硬化されたインク17は、ドット18として観察され、これらドット17の集合体が印刷画像として観察される。

[0096]

同図8(e)の符号1はインク受容層12表面にドット18が形成された状態の本発明の印画物を示している。

[0097]

この印画物1を用い、上記実施例1~11と同じ条件で「硬化性試験」と下記に示す「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」の各評価試験を行った。

[0098]

これらの評価結果を実施例16として下記表9に示す。表9中には実施例16 及び後述する実施例16~25のインク受容層12の厚さを併せて記載する。

[0099]

[ドット径]

ミマキエンジニアリング(株)社製の水性顔料インクである商品名「SPC-0180」を用い、基準となる記録用シート(旭硝子(株)社製の商品名「光沢白PET」)に実施例16と同じ工程で印刷画像を形成し、基準となる印画物を形成した。

[0100]

この基準となる印画物の印刷画像を構成する各ドットの径を1とし、上記実施例16の印画物1の印刷画像を構成する各ドットの径の大きさが0.8以上1.3未満の範囲にある場合をOとし、0.8未満もしくは1.3以上の範囲にある場合を×とした。

[0101]

〔印字品質〕

上記実施例16の印画物1の印刷画像を目視により観察し、印刷画像に滲みの場合をO、印刷画像の周囲が滲んだものを△、印刷画像全体に滲みが有るものを×として評価した。

[0102]

[硬化状態]

上記実施例16の印画物1の印刷画像を目視により観察し、印刷画像にべとつきが生じておらず、完全に乾燥された状態のものをO、印刷画像が完全に乾燥されておらず、モノマー臭が感じられるものを×として評価した。

## [0103]

これら「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各評価 結果を下記表9に示す。

[0104]

【表9】

表9:印刷画像の評価試験

	樹脂名	ガラス 転移温度 (℃)	受容層 厚さ (μm)	ドット 径	印字品質	硬化 状態	硬化 性
実施例16	ポリエステル樹脂	<b>6</b> 5	10	0	0	0	0
実施例17	ポリエステル樹脂	45	10	0	0	0	0
実施例 1 8	ポリエステル樹脂	55	10	0	0	0	0
実施例19	ポリエステル樹脂	60	10	0	0	0	0
実施例20	スチレン一アクリル樹脂		10	0	0	0	0
実施例21	スチレン一アクリル樹脂	_	10	0	0	0	0
実施例22	スチレンーアクリル樹脂		10	0	0	0	0
実施例23	スチレン一アクリル樹脂	_	10	0	0	0	0
実施例24	エポキシ樹脂	_	10	0	0	0	0
実施例25	フェノキシ樹脂	-	10	0	0	0	0
実施例26	ポリエステル樹脂	65	5	0	0	0	0
実施例27	ポリエステル樹脂	65	50	0	0	0	0
比較例3	-	_		×	×	0	0
比較例4	_			0	Δ	×	×

#### [0105]

## <実施例17~19>

実施例16に用いたポリエステル樹脂に代え、ガラス転移温度が45Cのポリエステル樹脂(ユニチカ(株)社製の商品名「UE3200」)と、ガラス転移温度が55Cのポリエステル樹脂(ユニチカ(株)社製の商品名「UE3350」)と、ガラス転移温度が60Cのポリエステル樹脂(ユニチカ(株)社製の商品名「UE3360」)とをそれぞれ用いて実施例16と同じ条件で3種類樹脂

液を作成した。次いで、これら3種類の樹脂液を用い、実施例16と同じ工程で 実施例17~19の各記録用シート10をそれぞれ作成した。

## [0106]

これら実施例17~19の記録用シート10のインク受容層12表面に実施例 16と同じ条件でそれぞれドット18を形成し、3種類の印画物1を形成した。

## [0107]

これら3種類の印画物1を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示した。

### [0108]

#### <実施例20~23>

ポリエステル樹脂ではなく、スチレンーアクリル樹脂を用いて樹脂液を作成し、 実施例16と同じ工程で実施例20~23の記録用シート10を作成した。

## [0109]

実施例20のスチレンーアクリル樹脂は三洋化成工業(株)社製の商品名「SB305」、実施例21のスチレンーアクリル樹脂は三洋化成工業(株)社製の商品名「SB306」、実施例22のスチレンーアクリル樹脂は三洋化成工業(株)社製の商品名「SB308」、実施例23のスチレンーアクリル樹脂は三洋化成工業(株)社製の商品名「TB1000F」である。

#### [0110]

これら実施例20~23の記録用シート10のインク受容層12表面に実施例16と同じ工程でドット18を形成し、4種類の印画物1を形成した。

### [0111]

これら4種類の印画物1を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示した。

## [0112]

#### <実施例24>

ポリエステル樹脂ではなく、エポキシ樹脂(東都化成(株)社製の商品名「Y

DCN-705」)を用いて樹脂液を作成し、実施例16と同じ工程で実施例24の記録用シート10を作成した。

### [0113]

この実施例24の記録用シート10のインク受容層12表面に実施例16と同じ工程でドット18を形成し、印画物1を形成した。

#### [0114]

この印画物1を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示した。

#### [0115]

## <実施例25>

ポリエステル樹脂ではなく、フェノキシ樹脂(東都化成(株)社製の商品名「YP50」)を用いて樹脂液を作成し、実施例16と同じ工程で実施例25の記録用シート10を作成した。

### [0116]

この実施例25の記録用シート10のインク受容層12表面に実施例16と同じ工程でドット18を形成し、印画物1を形成した。

### [0117]

この印画物1を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示す。

#### [0118]

#### <実施例26、27>

実施例16と同じ樹脂液を用い、上記表9に示したように、インク受容層12 の厚さが5μmである実施例26の記録用シート10と、インク受容層12の厚 さが50μmである実施例27の記録用シート10をそれぞれ作成した。

#### [0119]

これら実施例26、27の記録用シート10のインク受容層12表面に実施例16と同じ条件でドット18を形成し、2種類の印画物1を作成した。

### [0120]

これら2種類の印画物1を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示した。

### [0121]

### <比較例3、4>

図1 (a)で示したインク受容層が形成されていない状態の基材と、水性インク用シート(旭硝子(株)社製の商品名「光沢白PET」)とをそれぞれ比較例3、4の記録用シートとして用い、これら比較例3、4の記録用シートの表面に実施例16と同じ工程で印刷画像をそれぞれ形成して2種類の印画物を作成した

#### [0122]

これら2の種類の印画物を用い、実施例16と同じ条件で「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験を行った。これら各試験の評価結果を上記表9に示した。

#### [0123]

上記表9から明らかなように、実施例16~27の記録用シート10では「ドット径」、「印字品質」、「硬化状態」、「硬化性試験」の各試験で優れた結果が得られた。

#### [0124]

他方、インク受容層を有しない比較例1の記録用シートではインクが基材表面 で広がってしまい、実施例16~27に比べ「ドット径」、「印字品質」の結果 が劣っていた。

#### [0125]

また、高いインク吸収性を有する比較例4の記録用シートでは、実施例16~27に比べて「硬化状態」、「硬化性試験」での結果が劣っていた。これは紫外線が記録用シート内部には到達しないため、比較例4の記録用シート内部に吸収されたインクが硬化されなかったのが原因である。

#### [0126]

以上は1種類の樹脂を主成分としてインク受容層12を形成する場合について 説明したが本発明はこれに限定されるものでは無い。上記実施例16~25に用 いたポリエステル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹 脂のうち、2種類以上の樹脂を混合してインク受容層12の主成分とすることも 可能である。

## [0127]

## 【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、有機溶剤を用いずにインクジェット用プリンタでの吐出性が優れたインクを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)  $\sim$  (e):本発明のインクを用いて印画物を形成する工程を説明するための図

【符号の説明】

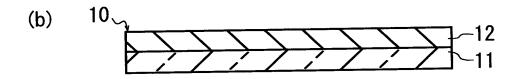
- 1 ……印画物
- 12 ……インク受容層
- 17……インク

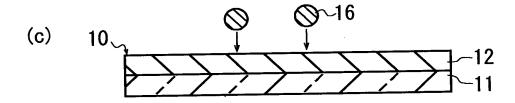


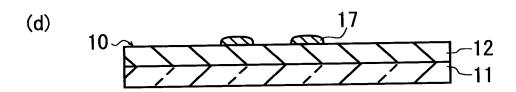
図面

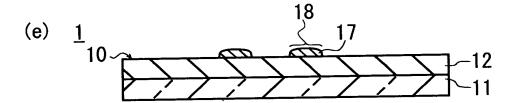
【図1】











【書類名】

要約書

【要 約】

【課題】吐出性の良好なインクジェットプリンタ用インクを得る。

【解決手段】光反応性単官能モノマーと光反応性二官能性モノマーのいずれか一方もしくは両方を有し、25℃における粘度が1.0mPa・s以上10.5mPa・s以下である樹脂液に着色剤を添加すれば、インクジェットプリンタに用いた場合のノズルからの吐出性に優れた本発明のインクが得られる。また、このインクを用いて印刷後、電離放射線を印刷面に照射すれば、インクが硬化され、堅牢な印刷画像が形成される。更に、ポリエステル樹脂、アクリルスチレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂のような樹脂を主成分とするインク受容層12表面に本発明のインクを用いて印刷を行えば、高品質で堅牢な印刷画像を有する印画物1を得ることができる。

【選択図】図1

# 出願人履歴情報

識別番号

[000108410]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

氏 名

ソニーケミカル株式会社